

007903314

WPI Acc No: 1989-168426/198923

**Polymerisable seal-securing compsn. for nuts, bolts etc. - contains  
binder, poly(meth)acrylate, initiator, catalyst and filler**

Patent Assignee: THREE BOND CO LTD (TOKT )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1108284	A	19890425	JP 87266128	A	19871021	198923 B
JP 2696515	B2	19980114	JP 87266128	A	19871021	199807

Priority Applications (No Type Date): JP 87266128 A 19871021

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 1108284	A	6			
JP 2696515	B2	5	C09J-004/02	Previous Publ. patent	JP 1108284

Abstract (Basic): JP 1108284 A

The compsn. comprises polymerisable pole(meth)acrylate, polymerisation initiator, a polymerisation catalyst, a binder of (meth)acrylic ester polymer, and a filler. The viscosity of the polymerisable poly(meth)acrylate is up to 100 c.p.s. The poly(meth)acrylate, the initiator or the catalyst are sealed in capsules.

Suitable poly(meth)acrylate is methyl(meth)acrylate, ethyl(meth) acrylate, etc. Initiators include benzoyl peroxide, 2, 5-dimethylhexane, 2, 5-dihydroperoxide, etc.

USE/ADVANTAGE - Prevents loosening of bolts, nuts, flanges, couplings, valves, elbows, etc. The compsn. is precoated onto the threads in place of clamping or locking parts prior to the application of them. Formation of shavings of the coatings when applied is eliminated, due to the use of microcapsules.

## 第2696515号

(45)発行日 平成10年(1998)1月14日

(24)登録日 平成9年(1997)9月19日

(51)Int.C1.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

C09J 4/02

C09J 4/02

// F16B 39/22

F16B 39/22

B

発明の数1 (全5頁)

(21)出願番号 特願昭62-266128

(73)特許権者 999999999

株式会社スリーボンド

東京都八王子市狭間町1456

(22)出願日 昭和62年(1987)10月21日

(72)発明者 野口 熟

東京都八王子市狭間町1456 株式会社ス

(65)公開番号 特開平1-108284

リーボンド内

(43)公開日 平成1年(1989)4月25日

(72)発明者 山崎 正弘

東京都八王子市狭間町1456 株式会社ス

前置審査

リーボンド内

(72)発明者 富原 建一

東京都八王子市狭間町1456 株式会社ス

リーボンド内

審査官 關 政立

最終頁に続く

(54)【発明の名称】重合性封着組成物

1

(57)【特許請求の範囲】

1. (a) エポキシアクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートを組み合わせた混合物100重量部、  
(b) 重合開始剤0.01~10重量部、  
(c) 重合触媒0.1~10重量部、  
(d) (メタ)アクリル酸エステルポリマーからなるバインダー  
(e) 充填剤

上記(a)~(e)からなり、さらに(a)成分及び  
(b)成分又は(a)成分及び(c)成分と共にマイクロカプセルに封入した重合性封着組成物において、前記  
(a)成分のJIS K7117の測定法による23°Cにおける粘度は10~100cpsであり、さらに、(d)成分と(e)成分の配合量が前記マイクロカプセル100重量部に対しそれぞれ、15~20重量部、10~25重量部であることを特徴

2

とする重合性封着組成物。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明はボルト、ナット等のネジ山を有する締め付け具の螺合部に予めコーティングし、この螺合部の締め付け操作時にマイクロカプセルを破壊させて接着シール性を生じさせるプレコート型の重合性封着組成物に関する。

(従来の技術)

ボルト、ナット等の螺合部に予めコーティングし螺合時に接着シール性を生じさせるプレコート型の重合性封着組成物は、一般にバインダーに液状の重合性封着組成物を相溶させてなり、この組成物を被着部に塗布した後乾燥して溶剤を揮散させて乾燥被膜を形成して被着部に固定させる。このような重合性封着組成物としては、例

えば、エポキシ樹脂であれば主剤又は硬化剤の何れかをマイクロカプセルに内包して使用したり、アクリル系の樹脂であればレドックス触媒系の重合開始剤の一成分をマイクロカプセルに内包して含有させてバインダー中に分散又は相溶させたものが知られている（特開昭50-151229号、特開昭57-192476号、特開昭53-131566号、特開昭60-63266号、特公昭52-46339号、時公昭53-18079号等の記載を参照）。

（発明が解決しようとする問題点）

上記した従来の重合性封着組成物は、ボルト、ナット等のネジ部にプレコートして使用すると、ねじ込んだ際に組成物の乾燥被膜が削りカス状になってネジ部から出てきて周辺部に飛散したり付着する。その結果、例えば、このプレコートされたボルト、ナット等を電子部品の駆動部や精密部品等に使用すると、機器類の作動不良、ノイズの発生、スイッチ等の通電不良等の原因となる。また、従来の重合性封着組成物は、封着力に大きなバラツキを有すると共に、封着力が液状封着剤よりも劣るという欠点がある。

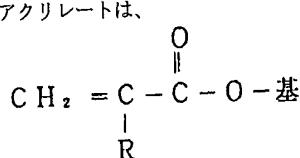
（問題点を解決するための手段）

上記の問題点を解決するために本発明の重合性封着組成物は、

- (a) エポキシアクリレートとグリシジル（メタ）アクリレートを組み合わせた混合物100重量部、
- (b) 重合開始剤0.01～10重量部、
- (c) 重合触媒0.1～10重量部、
- (d) （メタ）アクリル酸エステルポリマーからなるバインダー
- (e) 充填剤

上記 (a)～(e) からなり、さらに (a) 成分及び (b) 成分又は (a) 成分及び (c) 成分と共にマイクロカプセルに封入した重合性封着組成物において、前記 (a) 成分のJIS K7117の測定法による23℃における粘度は10～100cpsであり、さらに、(d) 成分と (e) 成分の配合量が前記マイクロカプセル100重量部に対しそれぞれ、10～20重量部、10～25重量部であるようにした。

本発明の重合性封着組成物に含有されるマイクロカプセルは、(a) 成分と (b) 成分又は (a) 成分と (c) 成分を封入するこの (a) 成分はエポキシアクリレートとグリシジル（メタ）アクリレートを組み合わせた混合物であり、エポキシアクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートは、



（Rは-H又は-CH<sub>3</sub>）を分子中に1個又は2個以上有する化合物である。具体的には、グリシジル（メタ）ア

クリレート、水素化ビスフェノールA等のポリオールのジ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレートが挙げらる。これらのエポキシアクリレートグリシジル（メタ）アクリレートを組み合わせた混合物は二種以上を組合せた混合物として使用することができる。その理由は、（メタ）アクリロイル基を1個又は2個以上有する化合物のうち、グリシジルメタクリレートエステル系のものを使用すると特に封着力が強化されるからである。

更に、この (a) 成分のJIS K7117で規定された回転粘度形を使用して23℃において測定された粘度を10～100cpsにすることにより、本発明組成物を塗布したねじ山締め付け具の螺合部を締め付けた際に発生する組成物の乾燥被膜が削りカス状となって螺合部の外にはみ出す

（以下これを「削りカスの発生」と称す）のを抑えると共に、ボルト、ナット等のねじ山締め付け具の締め付け操作時にマイクロカプセルが破壊した際にマイクロカプセル内のモノマーが十分に拡散し、封着性を向上させるために必要である。従って、高粘度のエポキシアクリレートを使用する場合には希釈剤等を混合して粘度を下げて使用することが必要である。

(b) 成分の重合開始剤としては、有機過酸化物が好ましいが、レドックス系の重合開始剤を使用する場合には特にこのかぎりではない。

この場合、有機過酸化物としては、例えば、酸化ベンゾイル、2,5-ジメチルヘキサン、2,5-ジハイドロペー<sup>30</sup>オキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、t-ブチルペー<sup>30</sup>オキシマレイックアシッド、ラウロイルペー<sup>30</sup>オキサイド、ジクミルペー<sup>30</sup>オキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルペー<sup>30</sup>オキシ）ヘキサン等が挙げられ、これらの重合開始剤は単独で或いは二種以上を組合せた混合物として使用することができる。本発明において使用される重合開始剤は、前記の (a) 成分と共にマイクロカプセル中に封入されるか或いは下記の (c) 成分である重合触媒が (a) 成分と共にマイクロカプセル中に封入しないで配合されるが、その際の重合開始剤の配合割合は、

(a) 成分100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。

(c) 成分の重合触媒は上記の重合開始剤との組合せで適宜選択して使用されるが、例えば、ナフテン酸コバルト等の有機金属類、ジメチルアニリン、ジメチル-p-トルイジン等の三級アミン類、チオ尿素、エチレンチオ尿素等の有機チオ尿素類、その他還元剤として作用する多くの有機化合物が挙げられ、これらの重合触媒は単独で或いは二種以上を組合せた混合物として使用することができる。本発明において使用される重合触媒は、前記の (a) 成分と共にマイクロカプセル中に封入されるか或いは上記の (b) 成分である重合開始剤が (a) 成分と共にマイクロカプセル中に封入される場合にはマイク

50

ロカブセル中に封入しないで配合される。この重合触媒の配合割合は、前記の(a)成分100重量部に対して0.1～10重量部であり、バインダー中に溶解又は分散した形で配合される。尚、上記のマイクロカブセル中には、(a)成分の安定性を維持するための禁止剤として例えば、ハイドロキノン、4-メトキシフェノール、2,6-ジターシヤリーブチル- $\mu$ -クレゾール等を適宜配合することができる。また、上記のマイクロカブセルの粒径は、削りカスの発生を抑えると同時にマイクロカブセル自体の強度を保持する上で10 $\mu$ ～3000 $\mu$ 、好ましくは50 $\mu$ ～300 $\mu$ が適当である。このマイクロカブセルは、例えばコアセルベーション法により製造される。

本発明組成物中に含有されるバインダーは、(メタ)アクリル酸ポリマーであればよく、単独の(メタ)アクリル酸ポリマーであっても、異種の(メタ)アクリル酸ポリマーからなる共重合性ポリマーであってもよい。前者の単独の(メタ)アクリル酸ポリマーとしては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステルホモポリマーが挙げられ、更に具体的にはBR-85(三菱レーション社製、商品名)が挙げられる。また、後者の異種の(メタ)アクリル酸ポリマーからなる共重合性ポリマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチルと(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸メチルと(メタ)アクリル酸フェニルとの共重合ポリマー等が挙げられ、好ましくはメタクリル酸メチルとメタクリル酸エチルとの共重合ポリマーであり、更に具体的にはBR-95(三菱レーション社製、商品名)等が挙げられる。これらのバインダーは単独で或いは二種以上を組合せた混合物として使用することができる。上記のバインダーの配合割合は、マイクロカブセル100重量部に対して10～25重量部が好ましく、10重量部よりも少ないと接着力が低下することがあり、25重量部よりも多いと削りカスが発生することがある。さらに、もっとも好ましい範囲は、15～20重量部である。

更に本発明の組成物中に含有される(e)成分である充填剤は、耐熱性の向上及び本発明の組成物をネジ等の螺合部に塗布して螺合した際にマイクロカブセルの破壊を促す等の目的で配合される。この充填剤の具体例としては、シリカ粉、炭カル、タルク、珪藻土、クレー等の無機充填剤が挙げられ、これらの充填剤は一種類を単独で或いは二種以上を組合せた混合物として使用することができる。この充填剤の配合割合は、マイクロカブセル100重量部に対して10～30重量部が好ましく、この場合、10重量部よりも少ないとマイクロカブセルを破壊し難くなることがある、30重量部よりも多いと削りカスが発生することがある。さらに、もっとも好ましい範囲は10～25重量部である。

本発明の重合性封着組成物には、例えば、着色剤、潤滑剤、可塑剤等を適宜配合することができる。

本発明の重合性封着組成物は、ねじ山を有するねじ山締め付け部材のねじ山に塗布して使用され、この締め付け部材としては、ボルト、ナットその他特殊締め具等、フランジ、カップリング、バルブ等のパイプ器具、T字パイプ、エルボー等が挙げられる。また、本発明の組成物は締め付け部材の螺合部全体に塗布してその螺合部を接着シールする他、螺合部の少なくとも一部に塗布することにより締め付け部材が圧力又は振動により生じる緩みを防止する目的で使用される。

10 (実施例1、2、4)

第1表及び下記に示す成分及び配合割合でマイクロカブセル、バインダー、充填剤、重合触媒をマイクロカブセルとバインダーと充填剤と重合触媒との総重量に対して2倍の重量の混合溶剤(トルエンとトリクロロエチレン)に各々溶解して液状組成物(試料N0.1、2、4)を調製した。次にこの調製液を、軟鋼ボルト(直径10mm)のネジ部に試料N0.1、2、4液状組成物を塗布し、常温にて溶剤を揮散させて乾燥被膜を形成し、実施例1、2、4のプレコートボルトを得た。

20 また、マイクロカブセルは第2表に示す組成、配合割合、粘度、粒径を有するもので、コアセルベーション法により製造したもの(試料A～試料B)を用いた。即ちこのマイクロカブセルを製造するには、まず、純水300gを50℃に保ちながらNaOHでpHを9.1に調整し、ゼラチン1.2gとアラビアゴム12gを乳化剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等)1gを使用しながら混入する。次にその中に芯物質となるエポキシアクリレートとグリシジルメタクリレートの混合物(開始剤を含有する)100gを搅拌しながら添加し乳化する。続いて純水と酢酸水溶液でpHを4.1に調整した後、ゆっくりと搅拌しながら5℃とする。その後、グルタルアルデヒドを添加してカブセル壁膜を硬化させ、乾燥させてマイクロカブセルを得た。

(比較例3、5～10、11～12)

実施例と同様にして第1表及び下記に示す成分及び配合割合でマイクロカブセル、バインダー充填剤、重合触媒をマイクロカブセルとバインダーと充填剤と重合触媒との総重量に対して2倍の重量の混合溶剤(トルエンとトリクロロエチレン)に各々溶解して液状組成物(試料N0.3、5～10、11～12)を調製した。得られた各々の液状調製液を軟鋼ボルト(直径10mm)のネジ部に試料N0.3、5～10、11～12の液状組成物を各々塗布し、常温にて溶剤を揮散させて乾燥被膜を形成して比較例3、5～10、11～12のプレコートボルトを得た。

40 尚、実施例1、2、4、比較例3、5～8については、

バインダー:MMA・EMA共重合体(BR-95、三菱レーション製)、

充填剤：タルク

50 重合触媒：チオサリチル酸(2.5重合部)及び0-ース

7  
ルホベンズイミド(2重量部)

を用い、

比較例9~10については、

バインダー: メタクリル酸エステルホモポリマー (BR-85, 三菱レーヨン製)、

充填剤: 炭酸カルシウム

重合触媒: チオサリチル酸(2.5重合部)及びO-スルホベンズイミド(2重量部)

を用いた。

比較例11~12では、実施例1、2、4と同様に、  
バインダー: MMA・EMA共重合体 BR-95(三菱レーヨン  
製)、

充填剤: タルク

重合触媒: チオサリチル酸(2.5重合部)及びO-スルホベンズイミド(2重量部)

を用いた。

また、マイクロカプセルは第2表に示す組成、配合割合、粘度、粒径を有するもので、実施例と同様の方法により製造したもの(試料C~試料F)を用いた。

なお、粘度はJIS K7117で規定された回転粘度形を使用して23°Cにおいて測定した。

10  
第1表

試料 No	マイクロカプセル						バイン ダー	充填材
	A	B	C	D	E	F		
実 施 例	1	55					10	10
	2		55				10	10
	4		100				15	10
比 較 例	3	100					5	10
	5	100					25	10
	6	100					15	30
	7		100				15	20
	8			100			20	20
	9	100					10	20
	10	100					10	20
	11				55		10	10
	12					55	10	10

8  
第2表

	芯物質 (重量部)			芯物質 粘度 (cps)	重合開始 剤 (重量部)	マイクロ カプセル 粒径(μ)
	①	②	③			
A	40	60	—	30	2.0	125~210
B	30	70	—	50	2.0	125~210
C	—	—	100	10	2.0	125~210
D	—	—	100	10	2.0	125~210
E	20	80	—	110	2.0	125~210
F	10	90	—	230	2.0	125~210

なお、第2表中、

芯物質①: グリジルメタクリレート(ブレン  
マ-G、日本油脂製)芯物質②: エポキシアクリレート(BPE2.6、新中村  
化学工業製)芯物質③: ジシクロペニタニルアクリレート(FA  
-513M、日立化成製)

## (評価試験)

実施例1、2、4及び比較例3、5~12で得たプレコートボルトを各々固定した後、これらのボルトに各々軟鋼ナット(内径10mm)をフリーの状態で締め付けて螺合し、各々の螺合面間の状態について下記の試験を実施した。

## 削りカス発生の確認

実施例1、2、4及び比較例3、5~12で得たプレコートボルトを各々軟鋼ナット(内径10mm)に螺合した  
30後、エアートルクレンチA-900(日東製作所製)を用いてエアー圧5kg/cm<sup>2</sup>で10回転させ、ボルト及びナットの螺合部より発生した削りカスの状態を目視にて確認し以下のように表示する。

◎(全く認められない)

○(極わずかしか認められない)

△(多少認められる)

×(明らかに認められる)

## 一定時間経過後の破壊トルク(接着力)の測定

上記の削りカスの発生の確認試験に用いたボルトとナットを25°C下で12時間放置した後、トルクレンチ(東日製作所製)にてナットを戻し方向に回転させ、ナットが動き出したときのトルク(破壊トルク)を測定した。

## シール性試験

M10ボルト(直径10mm)に実施例及び比較例で得た調製液(試料No.1~10、試料No.11~12)を各々塗布した後24時間養し、180Φ×20mmのFe(SS41)製のフランジに300kg/cm<sup>2</sup>のトルクにて締め付け、30分経過後5kg/cm<sup>2</sup>まで加圧したときの漏れを測定した。

上記の各評価試験の結果を第3表に示す。

9  
第 3 表

NO.	割りカスの発生	破壊トルク kg・cm	シール性試験
実施例	1 ◎	310	漏れなし
	2 ◎	295	漏れなし
	4 ◎	296	漏れなし
比較例	3 ◎	255	漏れなし
	5 ○	280	漏れなし
	6 ○	291	漏れなし
	7 ◎	232	漏れなし
	8 ◎	235	漏れなし
	9 ○	240	漏れなし
	10 ○	290	漏れなし
	11 △	276	漏れなし
	12 ×	253	漏れなし

(発明の効果)

20

以上説明したように本発明の重合性封着組成物は、  
(a) エポキシアクリレートとグリシジル(メタ)アクリ

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭60-7931 (JP, A)  
 特開 昭61-296077 (JP, A)  
 特開 昭60-63266 (JP, A)  
 特開 昭52-52929 (JP, A)  
 特公 昭51-26442 (JP, B1)

リレートを組み合わせた混合物と、(b) 重合開始剤と、(c) 重合触媒と、(d) (メタ)アクリル酸エヌテルポリマーからなるバインダーと、(e) 充填剤とを特定量で配合し、前記(a)成分の23°Cにおける粘度は10~100cpsであり、この(a)成分を前記重合開始剤又は重合触媒と共にマイクロカプセルに封入するようにしたので、例えば、ボルト、ナット等のネジ部にプレコートして使用しても、本発明組成物の乾燥被膜の削りカスが螺合部から押し出されて周辺部に飛散したり付着する

10 ことがない。

また、本発明の重合性封着組成物は、封着力にバラツキがなく、優れた封着力を維持すると共に、振動等による締め付け部材の緩みを確実に防止する。